

文章编号:1671-6833(2011)03-0036-03

纤维乙醇黑液流变特性研究

马晓建,牛小翠

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要:纤维乙醇生产过程中会产生大量的黑液,为了更好的对纤维乙醇黑液进行处理,利用旋转黏度计对这种黑液进行了流变性测定,并对其流变特性进行了分析.结果表明:纤维乙醇黑液为非牛顿流体中的假塑性流体,其流变特性服从幂律方程,该黑液的温度和固含量对流变特性参数都有一定的影响.所获得的结论对纤维乙醇黑液的研究有着十分重要的工程实际意义.

关键词:流变特性;黏度计;纤维乙醇

中图分类号:TQ231 **文献标志码:**A

0 引言

随着能源危机和环境污染问题的日益突出,开发能够代替石油的替代品已经成为全世界关注的焦点.生物质作为一种重要的可再生能源,将其转化为液态燃料,不仅弥补石化燃料的不足,而且有助于保护环境^[1].

燃料乙醇作为一种清洁的可再生燃料,已经历了近百年的历史.纤维乙醇作为第二代燃料乙醇,成为工业生物技术研究热点.纤维乙醇以秸秆、农作物壳皮茎秆、树枝、落叶、林业边角余料和城乡有机垃圾等纤维为原料经预处理、发酵生产^[2-4].在二战期间,德国和前苏联的科学家曾使用过强酸、高温来分解纤维素成单糖,进而发酵生产乙醇或单细胞蛋白^[5].然而,随着战后石油工业的飞速发展,这项工艺很快就由于经济的原因被放弃了.直到 1973 年由于第一次石油危机,科学家们又重新开展了大量以纤维素类资源酸法或酶法生物转化生产乙醇或其它化学品的技术研究,经过各国 30 余年的努力,已经在技术上取得了重大进步^[6-8].纤维乙醇的生产过程主要工艺流程如图 1 所示.

植物纤维素 → 预处理 → 酶解与发酵 → 产物分离 → 乙醇

图 1 植物纤维素转化为乙醇的主要工艺过程

Fig.1 Flow chart of ethanol production from cellulose

在纤维乙醇的生产过程中,植物纤维素的预处理阶段会产生大量的黑液即生产中的废水,废水中含有部分纤维素、木质素、半纤维等难被生物降解物质,还有部分的多糖、酸类及糠醛等.如何更好的处理这些废水,又不会对环境造成污染,是必须优先考虑的,因此研究纤维素乙醇黑液的性质具有十分重要的意义.

实践中对纤维素乙醇黑液进行浓缩后,作为锅炉燃料烧掉.在纤维乙醇黑液的输送、加热和蒸发设备的设计中,流变性能参数是十分重要的基础数据.以前未见数据报道,为此笔者对纤维乙醇黑液流变性进行了研究.

1 实验

1.1 测量原理

旋转黏度计测量流体流变性能的原理如图 2 所示.图中 R_1 , R_2 为黏度计内、外圆筒的半径, l 为内筒的高度.测量时,转筒在被测液体中受到黏滞力的作用,进而产生反作用,使游丝产生扭转,此时刻度盘将产生刻度,刻度盘产生的刻度与转筒所受的黏滞力成正比, Ω 为转子的旋转角速度,物料的黏度 η 为刻度盘上的刻度值与旋转黏度计本身的系数 α 的乘积.

转子所受的阻力矩 M 由(1)式^[9]确定:

收稿日期:2010-12-23;修订日期:2011-02-25

基金项目:国家十一五科技支撑项目(2007BAD66B04)

作者简介:马晓建(1953-),男,河南遂平人,郑州大学教授,博士生导师,研究方向为化工与生化设备研究, E-mail:Maxj@zzu.edu.cn.

$$M = \frac{4\pi l \Omega \eta}{\left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}\right)} \tag{1}$$

转子表面所受的剪切应力 τ 由(2)式确定:

$$\tau = \frac{M}{(2\pi l R_1^2)} \tag{2}$$

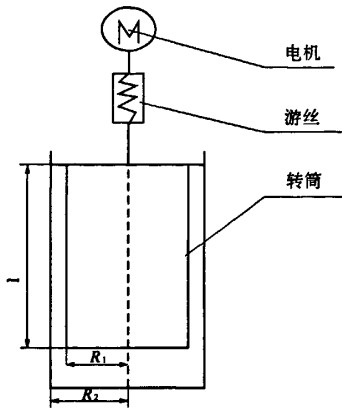


图 2 旋转黏度计检测原理图

Fig.2 Rotating viscometer detection principle diagram

1.2 纤维乙醇黑液的测试

本次所测的样品由河南天冠集团提供.

测试仪器:上海森地 NDJ - 79 型旋转黏度计.

测量条件:采用电子恒温水浴加热系统,盛有物料的外筒用恒温水浴加热.采用数字型温度计检测温度,精度 1℃,试验温度测试点如表 1 所示,采用烘干称重法测量物料中的固含量,称重用天平,精度 0.000 1 g.

表 1 试验温度

Tab.1 Test temperature

试验点	1	2	3	4	5	6	7
温度 $\theta/^\circ\text{C}$	25	33	43	53	63	73	83

2 实验结果及数据处理

2.1 剪切力与剪切速率的拟合关系

将实验数据进行处理,描绘于坐标轴中,得出剪切应力与剪切速率的关系,如图 3,4 所示,其中图 3 为 25℃ 下不同固含量的物料剪切速率与剪切力的关系,图 4 为固含量 30% 时不同温度下,剪切速率与剪切力的关系,由图 3,4 可知,曲线并非直线,而呈现类似幂指数的曲线,由此可以得出:该体系并非牛顿流体,通过拟合得出该物料的流动特性指数 m 小于 1,属于假塑性流体,按幂律方程^[10]拟合:

$$\tau = K\gamma^m \tag{3}$$

式中: τ 为剪切应力; K 为稠度系数; m 为流动特性指数.

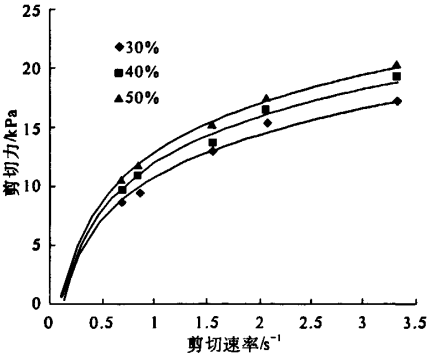


图 3 不同固含量下的剪切速率与剪切力的关系

Fig.3 The relationship between shear rate and shear stress under different solid content

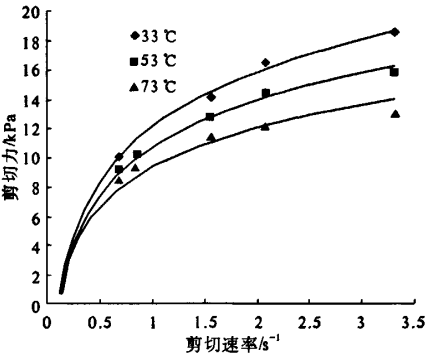


图 4 不同温度下剪切速率与剪切力的关系

Fig.4 The relationship between shear rate and shear stress under different temperature

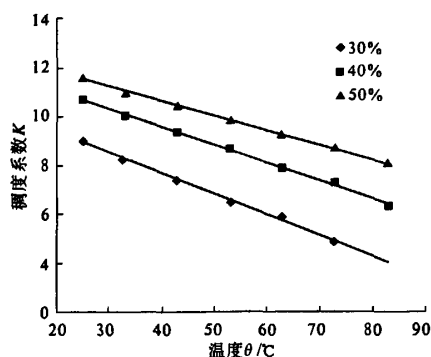
2.2 稠度系数 K 与固含量 C 及温度 θ 的关系

通过测量,将实验数据按幂律方程进行拟合得出不同温度不同固含量下的物料的稠度系数,列于表 2,将数据绘于坐标轴中得出,温度及固含量对物料流动指数 m 的影响如图 5 所示.

表 2 不同温度不同固含量下的物料的稠度系数 K

Tab.2 The consistency coefficient of materials K under different temperatures and solid content

$\theta/^\circ\text{C}$	$C/\%$		
	30	40	50
25	9.603	10.71	11.60
33	8.947	10.03	10.96
43	8.199	9.369	10.39
53	7.331	8.678	9.815
63	6.464	7.918	9.238
73	5.815	7.314	8.662
83	4.869	6.346	8.020

图5 温度及固含量对稠度系数 K 的影响Fig.5 The temperature and solid content as functions of consistency coefficient K

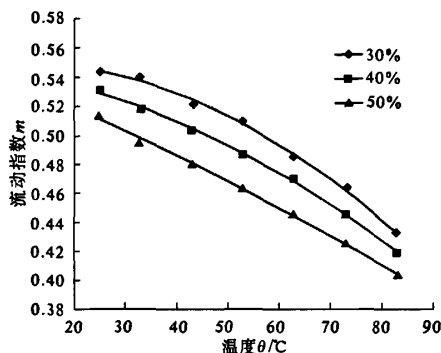
从图5中可以看出物料的稠度系数 K 随着温度 θ 的增加而减小,随固含量 C 的增加而增大.稠度系数为黏度的量度,从图中可以得知,纤维乙醇黑液的黏度随温度升高而降低,随固含量 C 的增加而增大.

2.3 流动指数 m 与固含量 C 及温度 θ 的关系

实验数据拟合后得出的不同温度不同固含量下的物料的流动指数 m 列于表3中,拟合数据绘于坐标中,得到流动指数与温度及固含量的关系曲线如图6所示,可以看出流动指数 m 随温度 θ

表3 不同温度不同固含量下的物料的流动指数 m Tab.3 The rheological index of materials m under different temperatures and solid content

$\theta/^\circ\text{C}$	$C/\%$		
	30	40	50
25	0.543 7	0.531 5	0.514 1
33	0.539 2	0.518 0	0.494 8
43	0.521 7	0.504 1	0.480 3
53	0.510 8	0.487 0	0.464 2
63	0.485 2	0.470 3	0.446 2
73	0.463 7	0.445 7	0.425 8
83	0.432 5	0.419 0	0.403 9

图6 温度及固含量对流动指数 m 的影响Fig.6 The temperature and solid content as functions of rheological index m

的升高而降低,随固含量 C 的升高而减小,说明温度越低,固含量 C 越大流体的假塑性越明显.

2.4 流变方程

根据已回归出的 K 与 m ,由幂律公式(3),可以得出流变特性曲线.以25℃为例,固含量为30%纤维乙醇黑液的流变方程为:

$$\tau = 9.063 \gamma^{0.5437} \quad (4)$$

3 结论

(1)纤维乙醇黑液属于非牛顿流体中的假塑性流体,即 $m < 1$,在实验范围内,其稠度系数为4~12之间,流动指数为0.4~0.6之间.

(2)温度 θ 对稠度系数 K 和流变指数 m 影响都很大,稠度系数 K 随着温度 θ 的增大而减小,随着固含量 C 的增大而增大,流动指数 m 随着温度 θ 的增加而减小,随着固含量 C 的增大而减小,说明固含量 C 越大其假塑性越明显.

(3)得出固含量30%的纤维乙醇黑液的流变方程可以作为参考计算式,用以指导生产.

参考文献:

- [1] 张杰,李岩,许海朋,等.纤维素乙醇发展现状[J].山东科学,2008,21(5):40-42.
- [2] 冀春雪,杜风光.纤维乙醇用纤维素酶的研究发展[J].酿酒科技,2007(7):118-121.
- [3] 章克吕.酒精与蒸馏工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1997.
- [4] JOSE R M, JOSE G. The alcohol program[J]. Energy Policy, 1999, 27(4): 229-245.
- [5] 曲音波.纤维素乙醇产业化[J].化学进展,2007,19(7):1098-1105.
- [6] 曲音波,高培基,赵昕,等.纤维素科学与技术[J].1997, 5(2): 1-9.
- [7] LYND L R, WYMAN C E, GERNGROSS T U. Bio-commodity engineering[J]. Biotechnology Progress, 1999, 15: 777-793.
- [8] MIELENZ J R. Ethanol production from biomass: technology and commercialization status[J]. Current Opinion in Microbiology, 2001, 4(3): 324-329.
- [9] 胡鑑安,秦毅.旋转式粘度计工作原理及其主要部件设计[J].同济大学学报:自然科学版,1994, 22(3): 390-394.
- [10] 王凯.非牛顿流体的流动、混合和传热[M].杭州:浙江大学出版社,1998:9-10. (下转第42页)

设带来的误差,但在实际计算中用代替,给结果带来了误差,本实验利用计算机处理数据,从而减小了用代替带来的误差^[6]。因此,PEG 改性蜜胺树脂热解的动力学参数以 Friedman 法为参考。

3 结论

(1) PEG 改性蜜胺树脂最大热解在 393.1 °C 左右,PEG 的加入在一定程度上增加了体系分子链的柔韧性,但对材料的耐热性能有一定的影响。

(2) PEG 改性蜜胺树脂的表现活化能: $E = 190.2825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子: $\lg A = 14.6478$ 。

参考文献:

- [1] 苑改红,侯培中,周宇. 船艇机舱噪声测试与控制[J]. 四川兵工学报,2008,29(6):20-23.
- [2] 琚晓晖,齐鲁. 有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂的性能[J]. 纤维复合材料,2006(1):12-14.
- [3] 刘海波,侯占佳,刘丽英,等. 三聚氰胺甲醛树脂的光学性质[J]. 物理化学学报,2000,16(06):563-567.
- [4] 毕慧平. 三聚氰胺纤维改性及工艺研究[D]. 南京:南京理工大学材料工程学院,2004.
- [5] 李建立. 不同改性剂对是三聚氰胺树脂纤维可纺性及纤维性能的研究[D]. 天津:天津工业大学化工学院,2005.
- [6] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2008.
- [7] KANDELBAUERA A, WUZELLAB G, MAHENDRAN A, et al. Model-free kinetic analysis of melamine formaldehyde resin cure [J]. Chemical Engineering Journal,2009,152:556-565.

Study on Characteristics and Kinetics of Pyrolysis of PEG Modified melamine resin

SONG Huai-jun, ZHANG Han-li, XU-li, LIU Guo-jie

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Pyrolysis process of the PEG modified melamine resin is analyzed with thermogravimetric method, its maximum pyrolysis temperature is about 393.1 °C, lower 18.4 °C than unmodified resin, the toughness of the melamine resin with PEG was improved, though the fire-retardant property of the modified resin was reduced. Activation energy, pre-exponential factor are calculated with model-free method, then calculation results of OFW method, Friedman method and Kissinger method were compared, Friedman method's calculation result is used as a reference to its pyrolysis kinetic parameters, the apparent activation energy: $E = 190.2825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, pre-exponential factor: $\lg A = 14.6478$.

Key words: melamine resin; toughness; kinetics; PEG; pyrolysis

(上接第38页)

Testing Rheology Behaviors of Black Liquor of Cellulose Fuel Ethanol

MA Xiao-jian, NIU Xiao-cui

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Cellulose fuel ethanol will produce a lot of black liquor during the production of cellulose fuel ethanol. In order to deal with black liquor of cellulose fuel ethanol better, rheology behaviors of this kind of black liquor was tested with rotary viscometer in this paper. The rheological characteristics of this kind of liquor was also analyzed. The conclusion is that black liquor of cellulose fuel ethanol is pseudoplastic Non-Newtonian fluid, its rheological characteristics meet with power-law equation, and its temperature and solid content have an influence on the rheological properties of parameters. The results of the research on black liquor of cellulose fuel ethanol has a very important practical significance for the project.

Key words: rheological characteristics; viscometer; cellulosic ethanol